

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005979

International filing date: 29 March 2005 (29.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-094088  
Filing date: 29 March 2004 (29.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 16 June 2005 (16.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 9 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 9 4 0 8 8

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 0 9 4 0 8 8

出 願 人  
Applicant(s): 三井化学株式会社

2 0 0 5 年 6 月 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



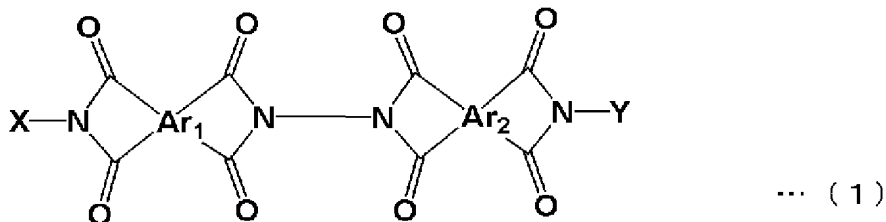
【書類名】	特許願
【整理番号】	P0003134
【提出日】	平成16年 3月29日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	G03G 5/06
【発明者】	
【住所又は居所】	千葉県袖ヶ浦市長浦5 8 0－3 2 三井化学株式会社内
【氏名】	藤山 高広
【発明者】	
【住所又は居所】	千葉県袖ヶ浦市長浦5 8 0－3 2 三井化学株式会社内
【氏名】	関口 未散
【特許出願人】	
【識別番号】	000005887
【氏名又は名称】	三井化学株式会社
【代表者】	中西 宏幸
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	005278
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

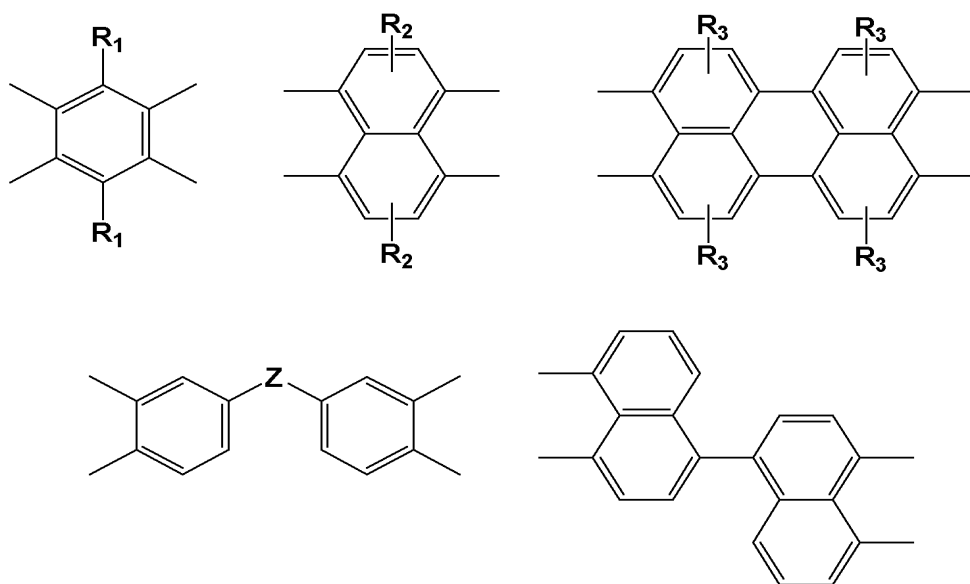
下記式（1）で表されるアリールテトラカルボン酸誘導体。

【化 1】



【式中、X、Yは、それぞれ独立に水素原子、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のシクロアルキル基、置換または未置換のアラルキル基からなる群より選ばれる基を表す。式中、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>は、それぞれ独立に下記に示す構造からなる群より選ばれる基を表す。R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアルキル基からなる群より選ばれる基を表す。Zは、単結合、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ を表す。】

【化 2】



【請求項 2】

導電性基体上に感光層が設けられた電子写真感光体において、該感光層中に、請求項 1 記載の化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 3】

請求項 2 記載の電子写真感光体を備えた電子写真装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】アリールテトラカルボン酸誘導体、および該化合物を用いた電子写真感光体、電子写真装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なアリールテトラカルボン酸誘導体および、該化合物を用いた電子写真感光体、さらに詳しくは、静電式複写機、ファクシミリ、レーザービームプリンタ等の画像形成装置に用いられる電子写真感光体、ならびに該感光体を備えた電子写真装置に関する。

【背景技術】

【0002】

有機電子写真感光体（OPC）は、近年、無公害、低コスト、材料選択の自由度から感光体特性を様々に設計できるなどの観点から、広く実用化されている。OPCの感光層は、電荷発生層と電荷輸送層とを積層させた積層型の感光体、いわゆる機能分離型の感光体や、電荷発生剤と電荷輸送剤とを単一の感光層中に分散させた、いわゆる単層型の感光体などが提案されている。

【0003】

これらの感光体に使用される電荷輸送剤にはキャリア移動度が高いことが要求されているが、キャリア移動度が高い電荷輸送剤のほとんどが正孔輸送性であるため、実用に供されているOPCは、機械的強度の観点から、最外層に電荷輸送層が設けられた負帯電プロセスの積層型感光体に限られている。しかし、負帯電プロセスのOPCは負極性コロナ放電を利用するため、正極性のそれに比べて不安定であり、かつオゾンの発生量が多いので感光体を劣化させる原因となり、また使用環境への悪影響などが問題となっている。

【0004】

そこで、このような問題点を解決するためには正帯電プロセスで利用できるOPCが有効である。そのためには、電荷輸送剤として電子輸送剤を使用することが必要であり、例えば特許文献1には、ジフェノキノン構造またはベンゾキノン構造を有する化合物を電子写真感光体用の電子輸送剤として使用することが提案されている。また、特許文献2には、ベンゼンテトラカルボン酸ジイミド化合物を電子写真感光体用の電子輸送剤として使用することが提案されている。

【0005】

しかしながら、従来のジフェノキノン誘導体、ベンゾキノン誘導体、ベンゼンテトラカルボン酸ジイミド化合物などの電子輸送剤は、結着樹脂との相溶性が低いため、析出する等の問題がある。また、感光層中に分散できる量が制限されてしまうために、ホッピング距離が長くなり、低電界での電子移動が生じ難い。従って、従来の電子輸送剤を含有する感光体は、電子輸送能に優れた感光体とすることが困難であった。

【特許文献1】特開平1-206349号公報

【特許文献2】特開平5-142812号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、上記した技術的課題を解決し、有機電子写真感光体における電子輸送剤として好適な新規化合物と、該化合物を用いた従来よりも高感度の電子写真感光体とを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは鋭意検討した結果、一般式（1）で示されるアリールテトラカルボン酸誘導体が、樹脂への分散性が良好であり、かつ薄膜形成性や電子輸送性に優れており、電子写真感光体における電子輸送剤として使用することにより、高感度で高性能な素子が作製可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

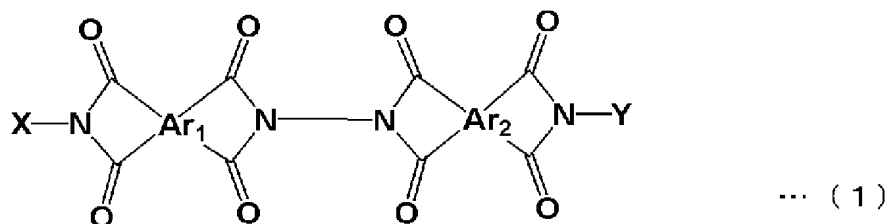
【０００８】

すなわち、本発明は、

１．一般式（１）で示されるアリールテトラカルボン酸誘導体。

【０００９】

【化１】

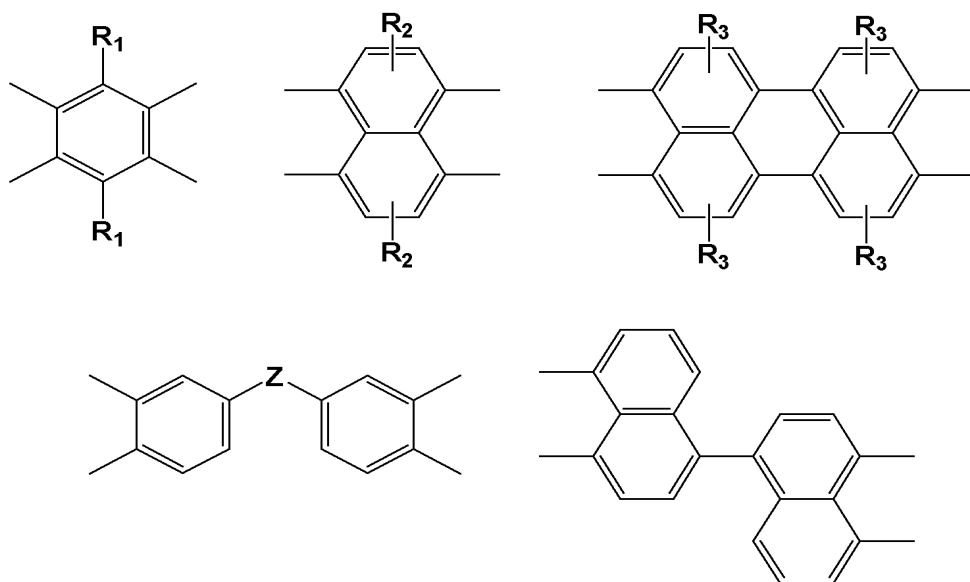


【００１０】

【式中、X、Yは、それぞれ独立に水素原子、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のシクロアルキル基、置換または未置換のアラルキル基からなる群より選ばれる基を表す。式中、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>は、それぞれ独立に下記に示す構造からなる群より選ばれる基を表す。R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアルキル基からなる群より選ばれる基を表す。Zは、単結合、—C(=O)—、—C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—、—O—を表す。】

【００１１】

【化２】



【００１２】

２．導電性基体上に感光層が設けられた電子写真感光体において、該感光体層中に、上記化合物が含有されていることを特徴とする電子写真感光体。

３．上記電子写真感光体を備えた電子写真装置。

に関する。

【発明の効果】

【００１３】

本発明により得られる新規アリールテトラカルボン酸誘導体は電子輸送性に優れ、該化合物を電子写真感光体に用いた場合には、樹脂への分散性が改善されつつ、かつ電気特性、繰り返し安定性にも優れた高耐久性の電子写真感光体が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１４】

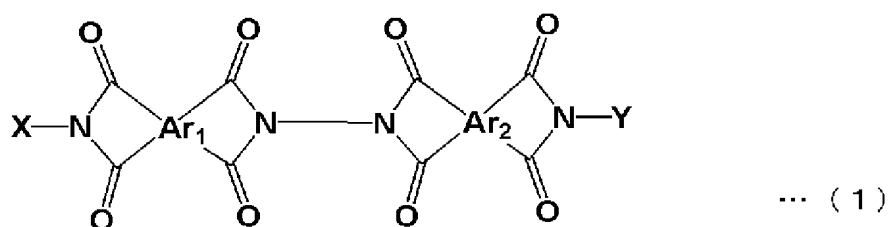
以下、本発明を詳細に説明する。

【0015】

本発明の新規アリールテトラカルボン酸誘導体とは、一般式（１）で表される化合物である。

【0016】

【化３】

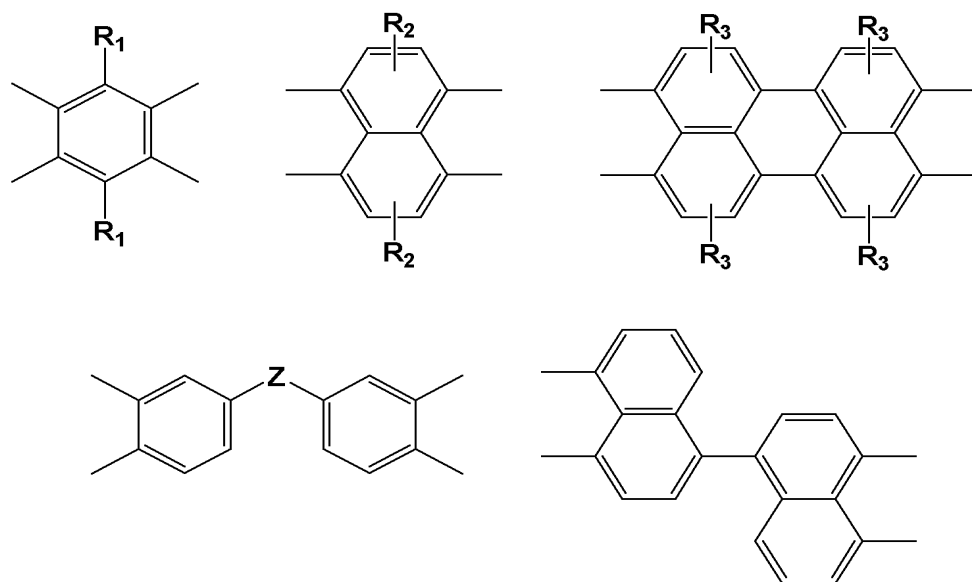


【0017】

〔式中、X、Yは、それぞれ独立に水素原子、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のシクロアルキル基、置換または未置換のアラルキル基からなる群より選ばれる基を表す。式中、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>は、それぞれ独立に下記に示す構造からなる群より選ばれる基を表す。R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアルキル基からなる群より選ばれる基を表す。Zは、単結合、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ を表す。〕

【0018】

【化４】



【0019】

まず、一般式（１）で表される化合物において、置換基X、Yについて説明する。XとYは、同じであっても異なってもよく、水素原子、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のシクロアルキル基、置換または未置換のアラルキル基からなる群より選ばれる基である。

【0020】

アリール基としては、特に制限はないが、中でも炭素数6～30の置換または未置換の炭素環式芳香族基、炭素数3～25の置換または未置換の複素環式芳香族基が好ましく、炭素数6～25の置換または未置換の炭素環式芳香族基、炭素数4～12の置換または未置換の複素環式芳香族基がより好ましく、炭素数6～22の置換または未置換の炭素環式芳香族基、炭素数4～10の置換または未置換の複素環式芳香族基がさらに好ましい。具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピフェニル基、チエニル基、ピチエニル基、フリル基、ピリジル基などが挙げられる。

#### 【0021】

アルキル基としては、特に制限はないが、中でも炭素数1～25、好ましくは炭素数1～10の炭素原子を有する直鎖、分岐または環状のアルキル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、デシル基といった直鎖状のもの、*i*-プロピル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、メチルプロピル基、ジメチルプロピル基、エチルプロピル基、ジエチルプロピル基、メチルブチル基、ジメチルブチル基、メチルペンチル基、ジメチルペンチル基、メチルヘキシル基、ジメチルヘキシル基などの分岐状のものなどが挙げられる。

#### 【0022】

シクロアルキル基としては、特に制限はないが、中でも炭素数1～25、好ましくは炭素数1～10の炭素原子を有するシクロアルキル基が好ましい。具体的には、シクロプロパンからシクロデカンまでの同属環、メチルシクロペンタン、ジメチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、テトラメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサンなどのアルキル置換基を有するものなどが挙げられる。

#### 【0023】

アラルキル基としては、特に制限はないが、中でも炭素数6～14のアラルキル基が好ましい。具体的には、ベンジル基、1-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、4-フェニルブチル基、5-フェニルペンチル基、6-フェニルヘキシル基、ベンズヒドリル基、トリチル基、フェネチル基などが挙げられる。

#### 【0024】

また、X、Yに相当するアリール基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基は置換基を有していても良く、具体的にはヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、モノアルキルアミノアルキル基、ジアルキルアミノアルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、カルボキシアルキル基、アルカノイルオキシアルキル基、アミノアルキル基、ハロゲン原子、アミノ基、ヒドロキシ基、エステル化されていてもよいカルボキシ基、シアノ基などの他、炭素数1～4の置換基を有してもよいアルキル基や炭素数1～6の置換基を有してもよいアルコキシ基などが挙げられる。なお、これらの置換基の置換位置については特に限定されない。

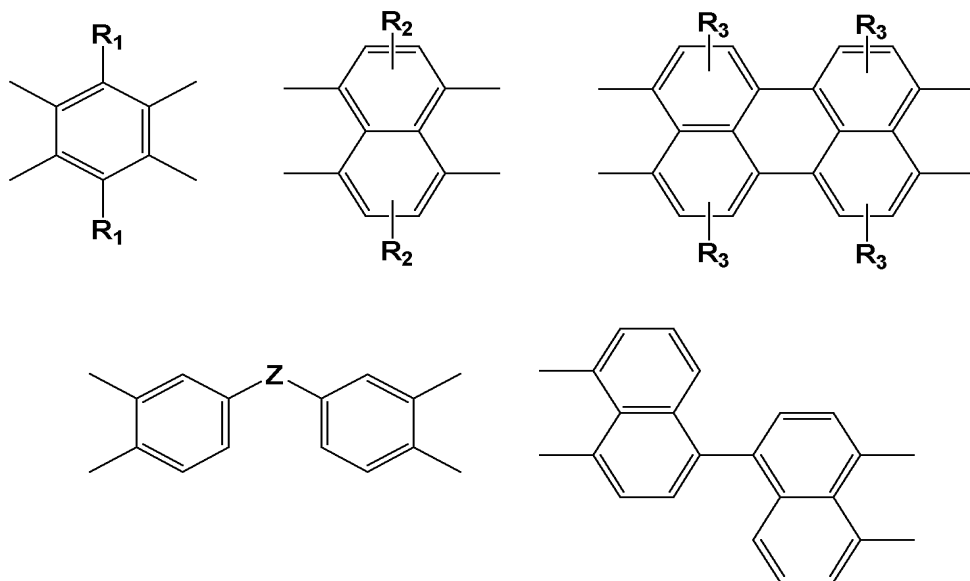
#### 【0025】

次に、一般式(1)で表される化合物において、式中のAr<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>について説明する。Ar<sub>1</sub>とAr<sub>2</sub>は、それぞれ独立に下記に示す構造からなる群より選ばれる基を表す。

#### 【0026】



【化 5】



【0027】

上記式中において、 $R_1 \sim R_3$  は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアルキル基からなる群より選ばれる基を表す。

【0028】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができるが、電荷輸送特性を考慮すると、フッ素原子、塩素原子が好ましい。

【0029】

アリール基としては、特に制限はないが、中でも炭素数 6 ～ 30 の置換または未置換の炭素環式芳香族基、炭素数 3 ～ 25 の置換または未置換の複素環式芳香族基が好ましく、炭素数 6 ～ 25 の置換または未置換の炭素環式芳香族基、炭素数 4 ～ 12 の置換または未置換の複素環式芳香族基がより好ましく、炭素数 6 ～ 22 の置換または未置換の炭素環式芳香族基、炭素数 4 ～ 10 の置換または未置換の複素環式芳香族基がさらに好ましい。具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピフェニル基、チエニル基、ピチエニル基、フリル基、ピリジル基などが挙げられる。

【0030】

アルキル基としては、特に制限はないが、中でも炭素数 1 ～ 25、好ましくは炭素数 1 ～ 10 の炭素原子を有する直鎖、分岐または環状のアルキル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、 $n$ -オクチル基、デシル基といった直鎖状のもの、 $i$ -プロピル基、 $s$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、メチルプロピル基、ジメチルプロピル基、エチルプロピル基、ジエチルプロピル基、メチルブチル基、ジメチルブチル基、メチルペンチル基、ジメチルペンチル基、メチルヘキシル基、ジメチルヘキシル基などの分岐状のものなどが挙げられる。

【0031】

また、 $R_1 \sim R_3$  に相当するアリール基、アルキル基は置換基を有していても良く、具体的にはヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、モノアルキルアミノアルキル基、ジアルキルアミノアルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、カルボキシアルキル基、アルカノイルオキシアルキル基、アミノアルキル基、ハロゲン原子、アミノ基、ヒドロキシ基、エステル化されていてもよいカルボキシ基、シアノ基などの他、炭素数 1 ～ 4 の置換基を有してもよいアルキル基や炭素数 1 ～ 6 の置換基を有してもよいアルコキシ基などが挙げられる。なお、これらの置換基の置換位置については特に限定されない。

【 0 0 3 2 】

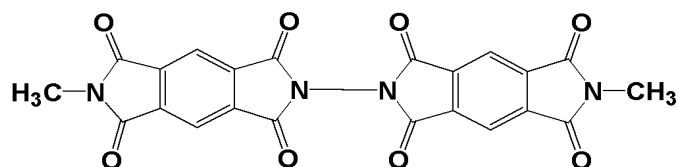
また上記式中において、Zは、単結合、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ を表す。

【 0 0 3 3 】

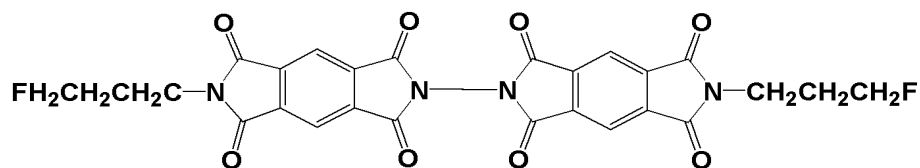
以下に、前記一般式（1）で示される化合物の具体例を挙げるが、これらの化合物に限定されるものではない。

【 0 0 3 4 】

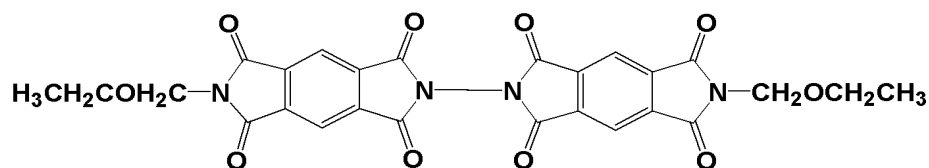
【表 1】



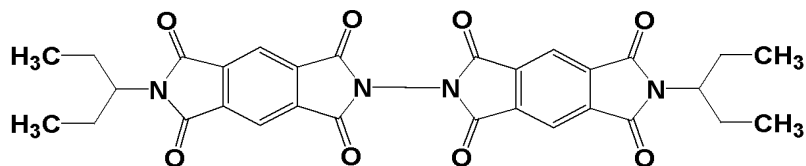
(1)



(2)



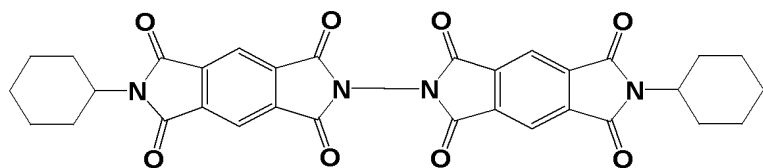
(3)



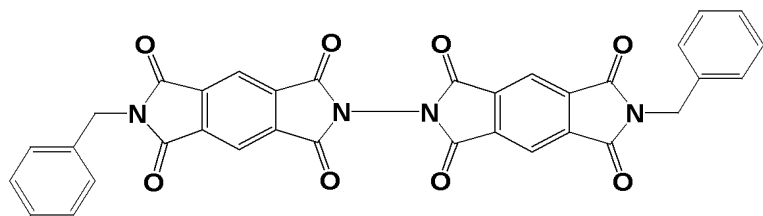
(4)

【 0 0 3 5 】

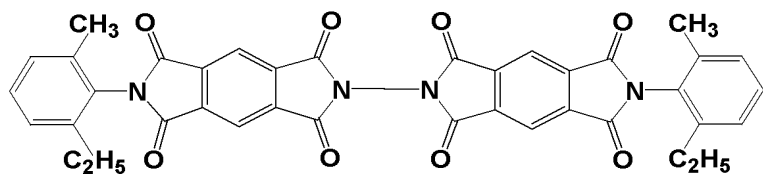
【表 2】



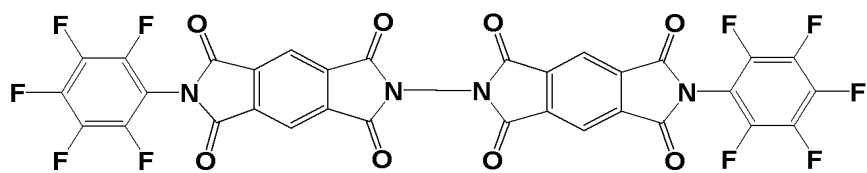
(5)



(6)



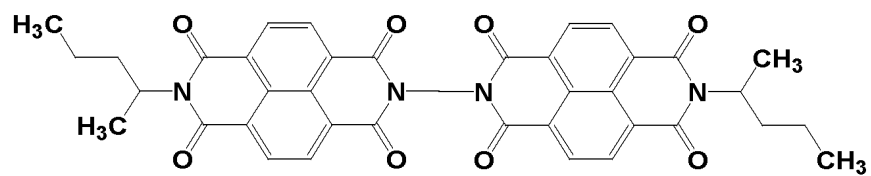
(7)



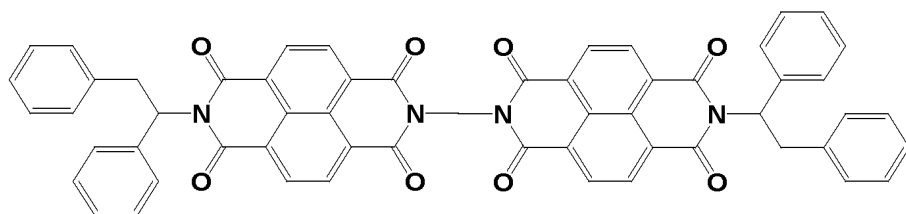
(8)

【 0 0 3 6 】

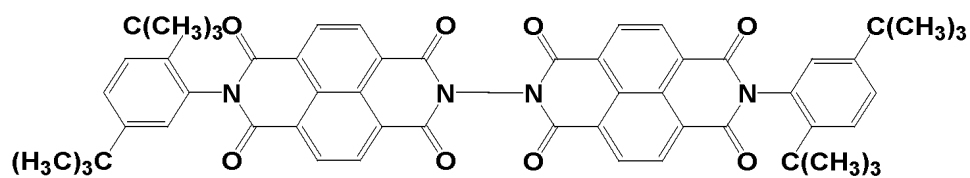
【表 3】



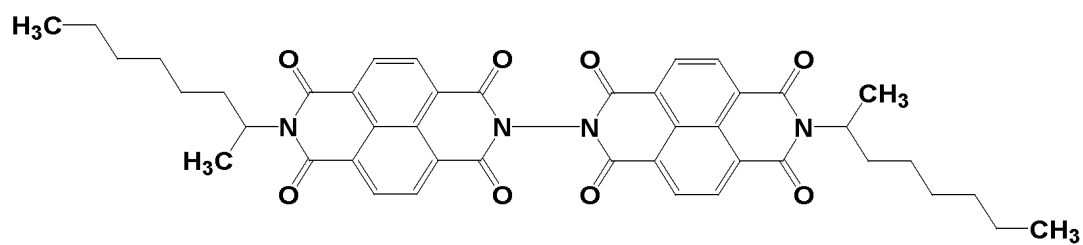
(9)



(10)



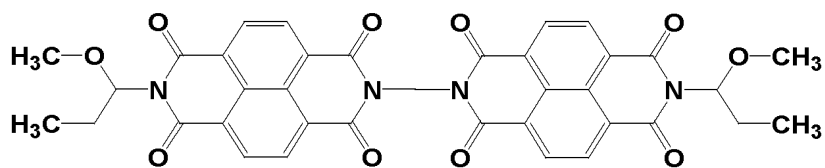
(11)



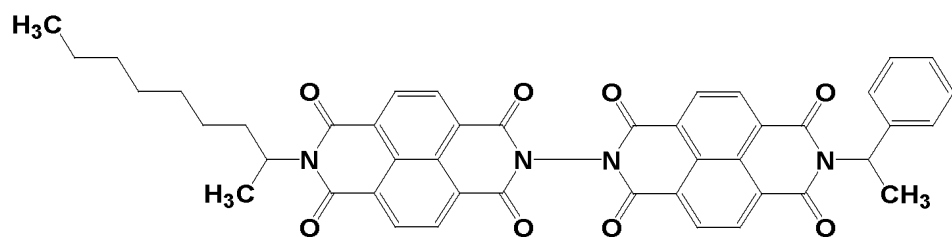
(12)

【 0 0 3 7 】

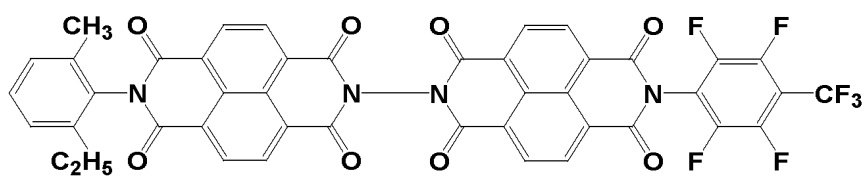
【表 4】



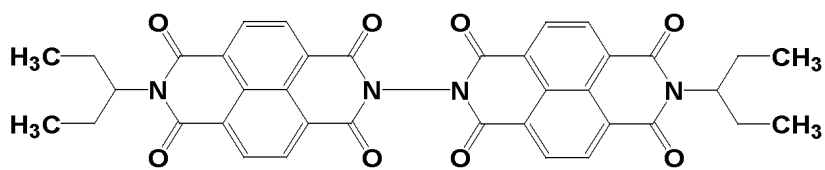
(13)



(14)



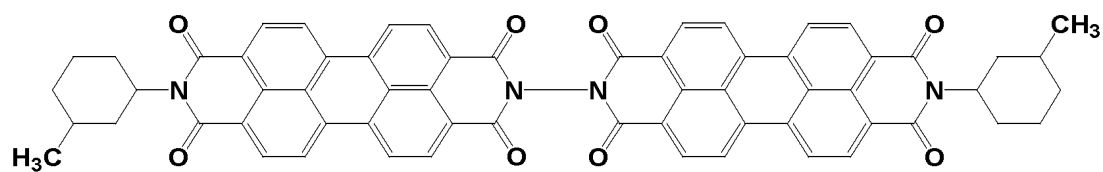
(15)



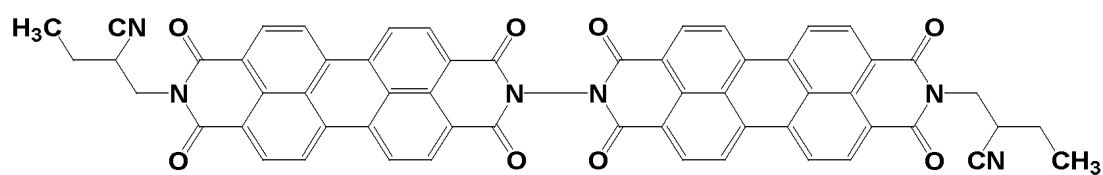
(16)

【 0 0 3 8 】

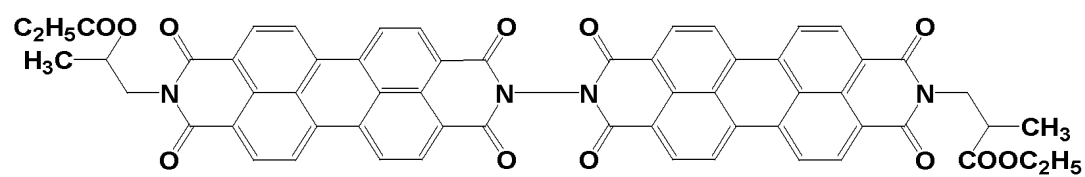
【表 5】



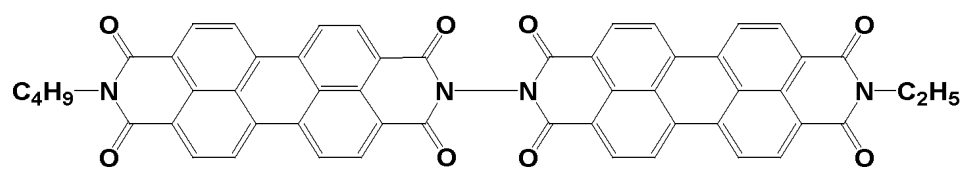
(17)



(18)



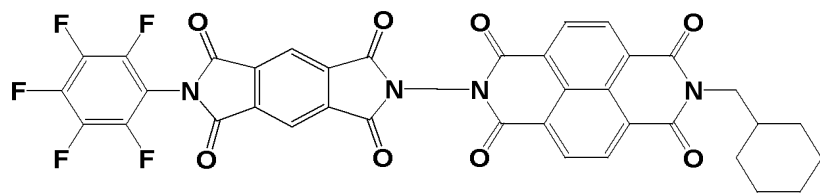
(19)



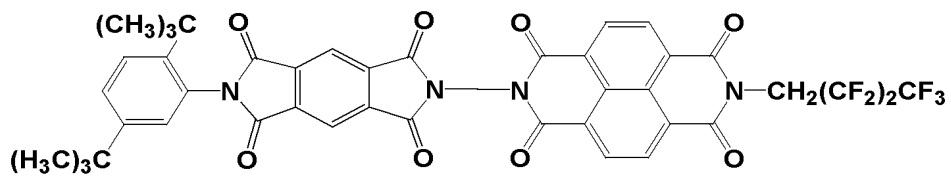
(20)

【 0 0 3 9 】

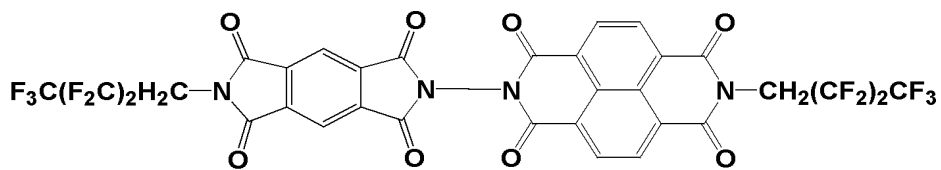
【表 6】



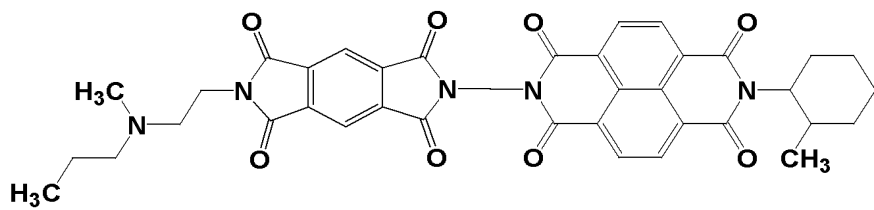
(21)



(22)



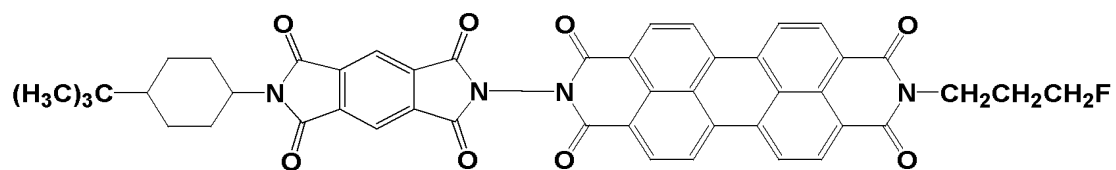
(23)



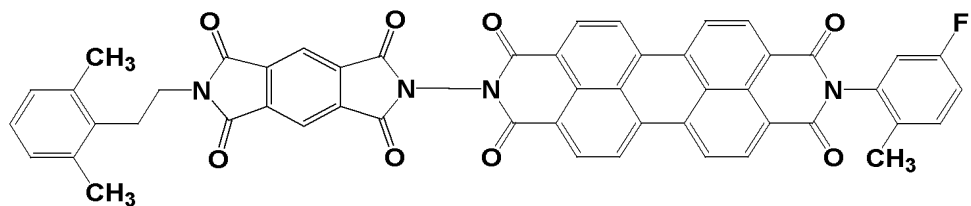
(24)

【 0 0 4 0 】

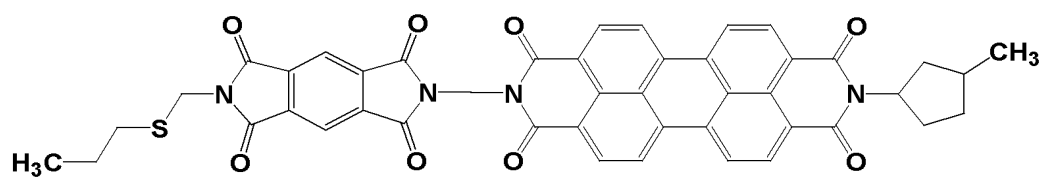
【表 7】



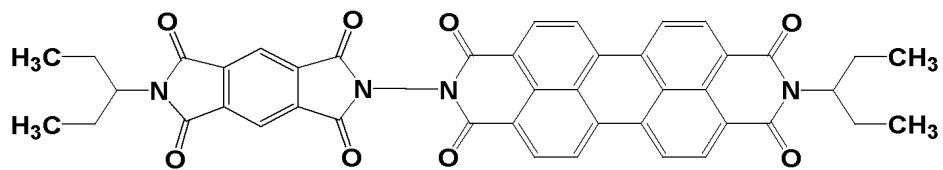
(25)



(26)



(27)

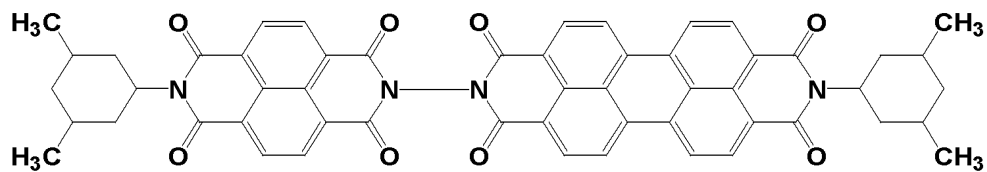


(28)

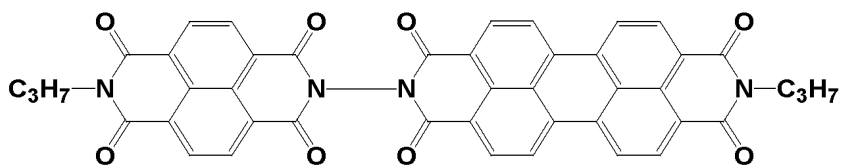
【 0 0 4 1 】



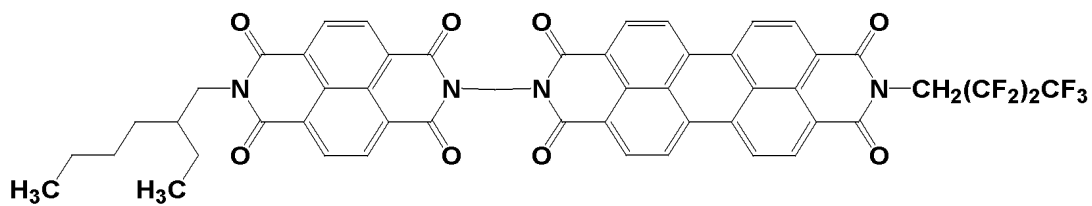
【表 8】



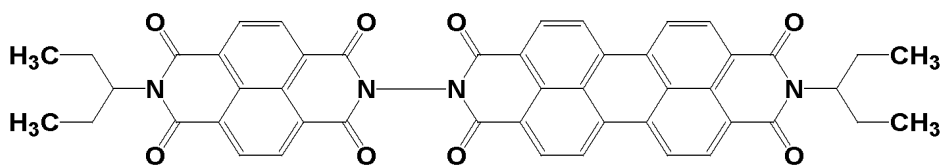
(29)



(30)



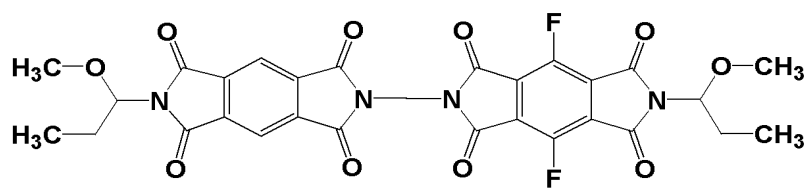
(31)



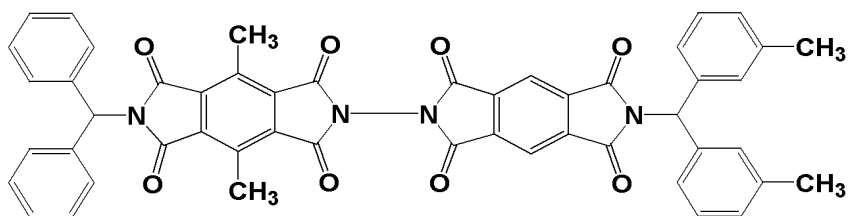
(32)

【 0 0 4 2 】

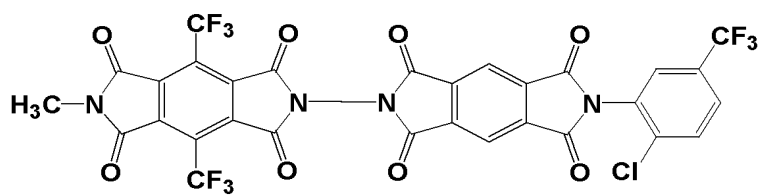
【表 9】



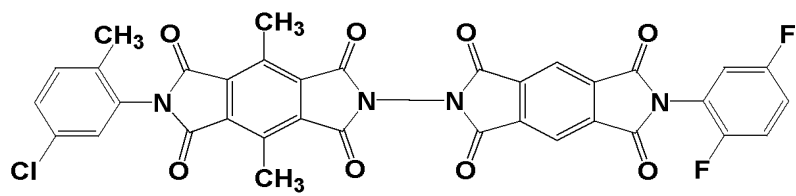
(33)



(34)



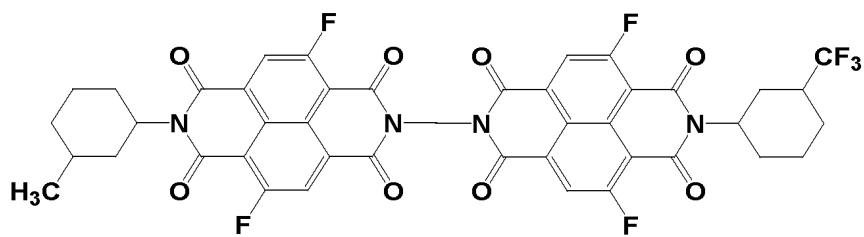
(35)



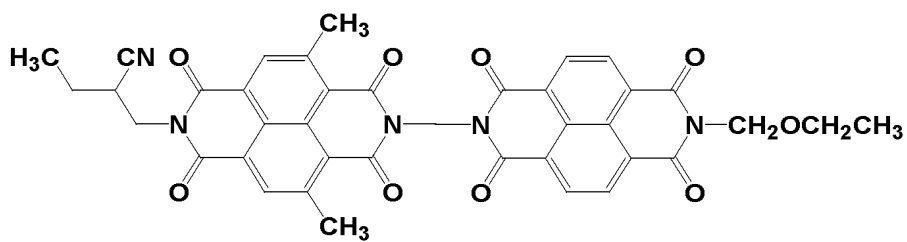
(36)

【 0 0 4 3 】

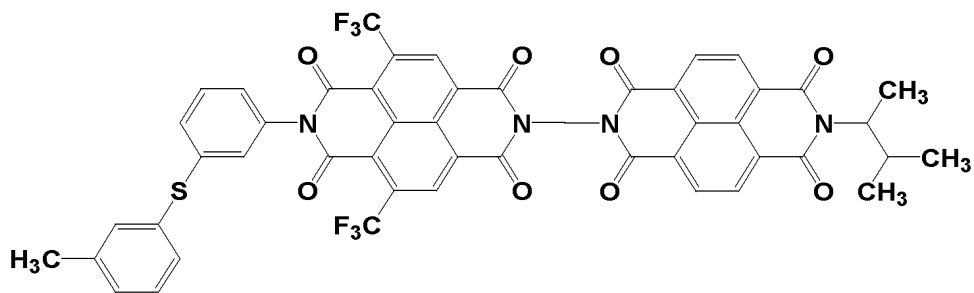
【表 1 0】



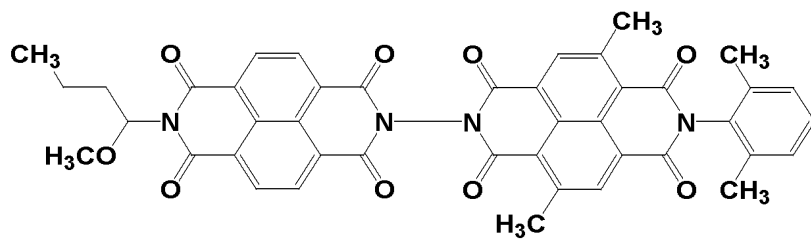
(37)



(38)



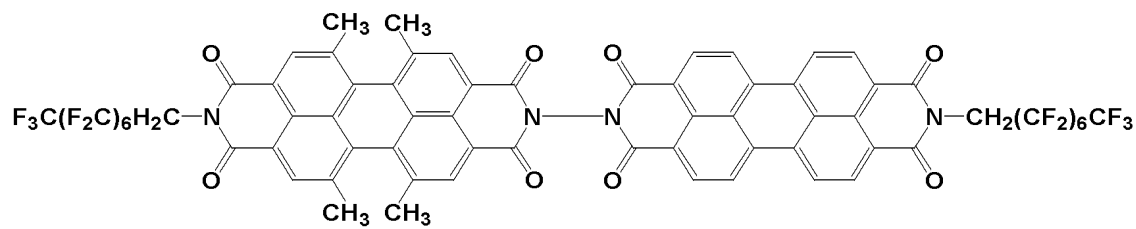
(39)



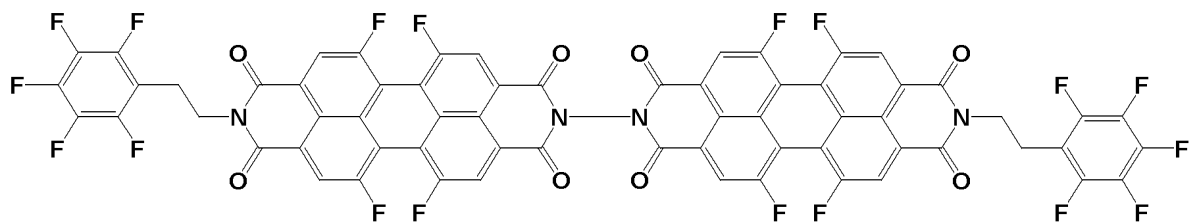
(40)

【 0 0 4 4】

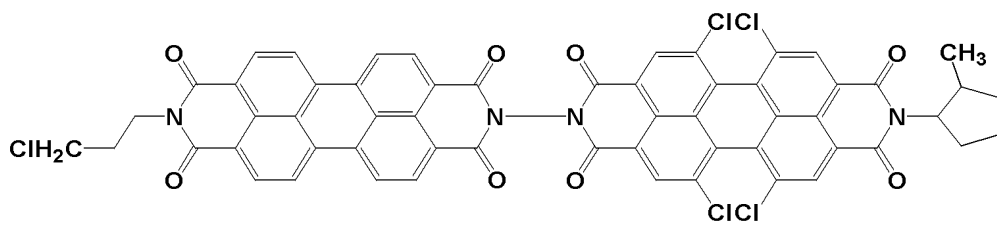
【表 1 1】



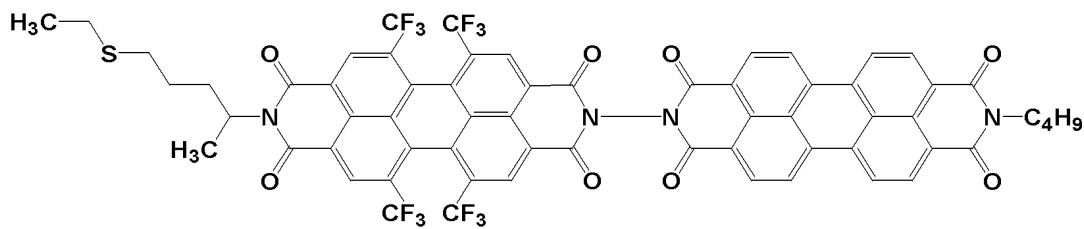
(41)



(42)



(43)



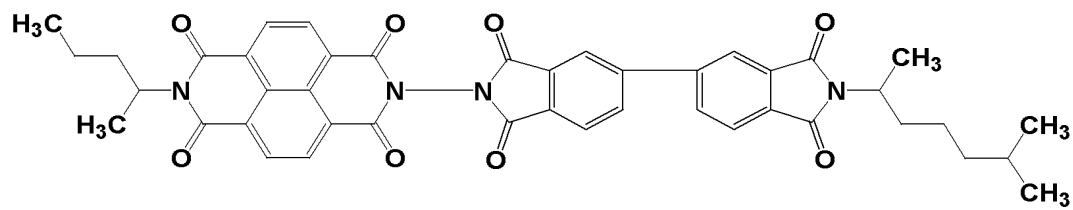
(44)

【 0 0 4 5 】

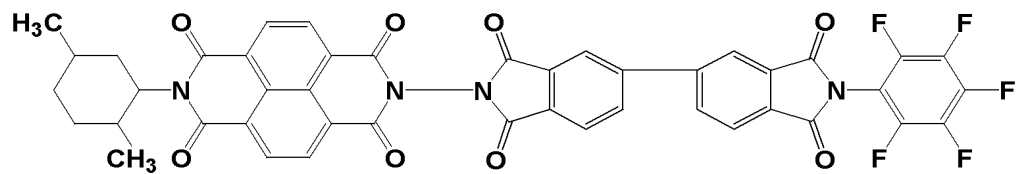
CCCC(C)N1C(=O)c2ccc3c(c1)C(=O)N(CCCC)C3=OCN1C2C(C1)CCCC2C3C(=O)c4ccc5c3c(=O)n(c45)C6=CC(=C7C(=C6)C(=O)N(C7)C8=C(C=C(C=C8)F)C(F)=C(F)F)C(=O)c9ccc10c8c(=O)n(c910)c11ccccc11Fc1ccc(cc1)N2C(=O)c3ccc4c5ccc6c(=O)n(CCCF)c6=O5c(=O)c34C2=OO=C1C(=O)N(C1Cc2cc(F)c(F)c(F)c2F)C(=O)c3ccc4C(=O)N(C4)C(=O)c5ccc6C(=O)N(C6Cc7ccccc7)C(=O)c8ccc9C(=O)N(C9)C(=O)c10cccc10

【 0 0 4 6 】

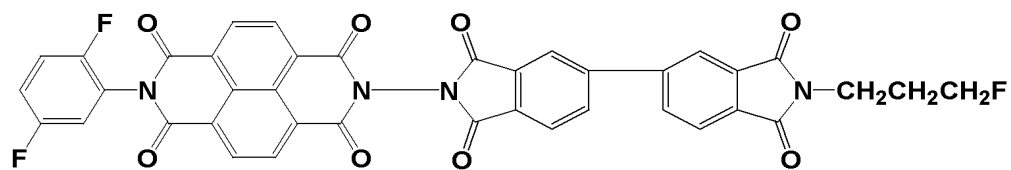
【表 1 3】



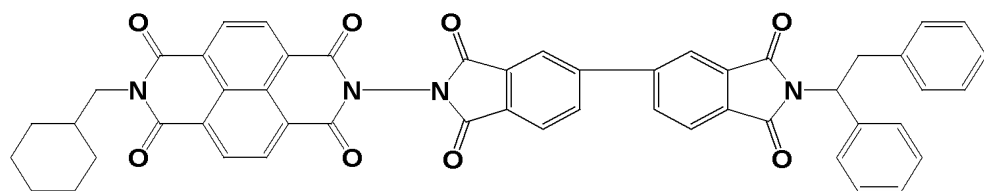
(49)



(50)



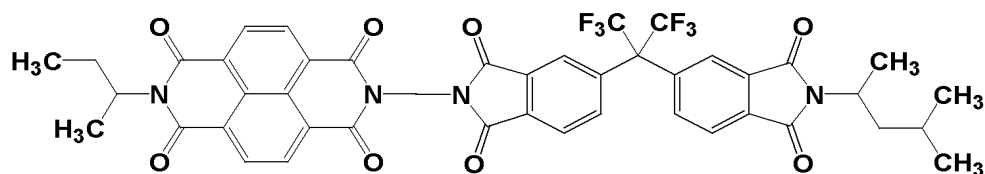
(51)



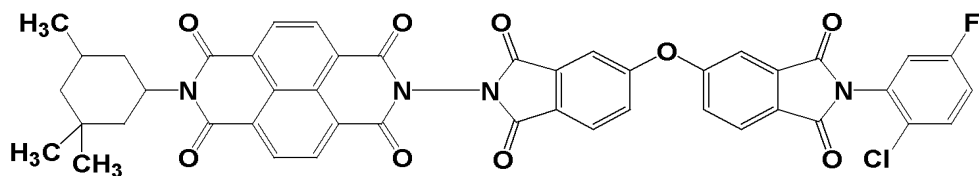
(52)

【 0 0 4 7 】

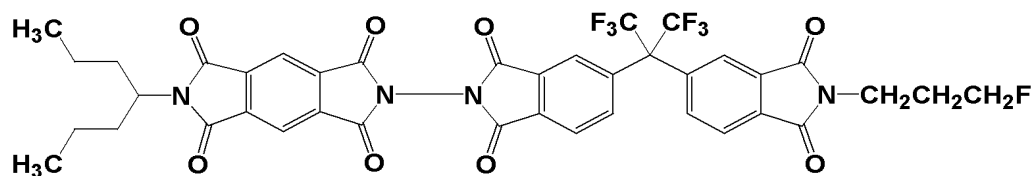
【表 1 4】



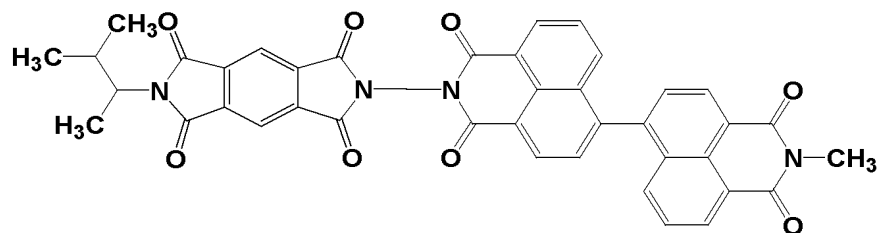
(53)



(54)



(55)



(56)

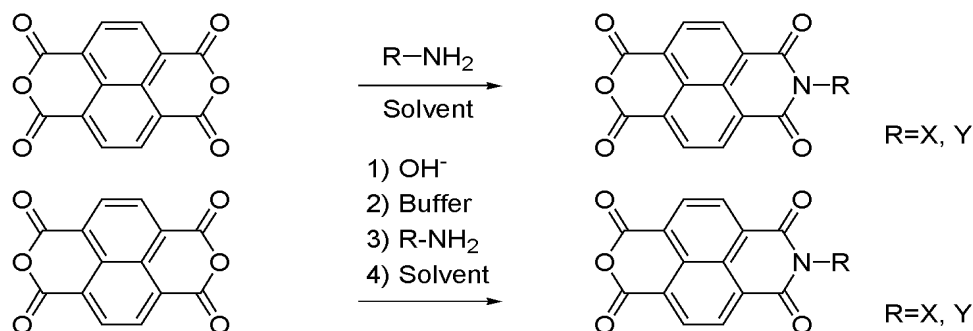
【 0 0 4 8 】

本発明のアリールテトラカルボン酸誘導体の合成法は特に限定されるものではないが、公知の合成方法（例えば、特開 2 0 0 1 - 2 6 5 0 3 1 号公報や J . Am . Chem . So c . , 1 2 0 , 3 2 3 1 ( 1 9 9 8 ) . や J . Tetrahedron Letters , 4 2 , 3 5 5 9 ( 2 0 0 1 ) . や特開昭 4 9 - 6 9 6 7 4 号公報など）により、例えば下記反応式（スキーム 1 と 2）のごとく合成される。すなわち、アリール骨格としてナフタレンを選択した場合、ナフタレンカルボン酸もしくはその無水物をアミン類と反応させ、モノイミド化する方法、ナフタレンカルボン酸もしくはその無水物を緩衝液により pH 調整して、アミン類と反応させる方法などにより得られる。

【 0 0 4 9 】

【 化 6 】

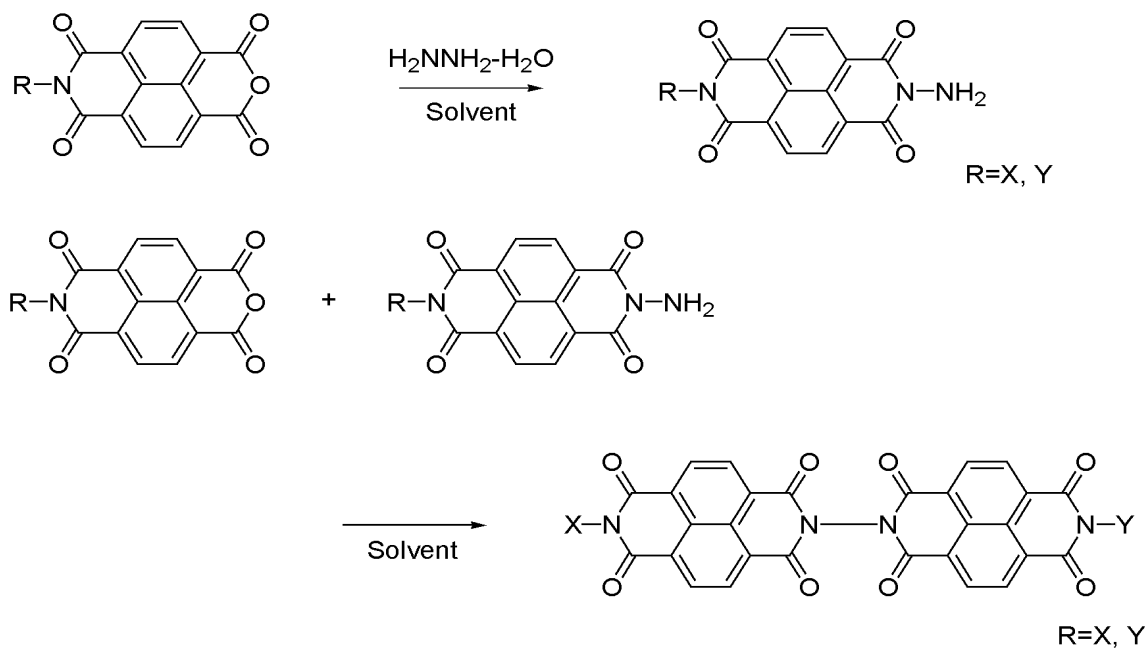
スキーム 1



【 0 0 5 0 】

【 化 7 】

スキーム 2



【 0 0 5 1 】

モノイミド化は、無溶媒もしくは溶媒存在下で行なう。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロナフタレン、酢酸、ピリジン、ピコリン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルエチレンウレア、ジメチルスルホキシドなど、原料や生成物と反応せず、50乃至250℃の温度で反応させられるものを用いる。

【 0 0 5 2 】

pH調整には、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの塩基性水溶液とリン酸などの酸との混合により作成した緩衝液を用いる。

【 0 0 5 3 】

モノイミド化したアリールカルボン酸誘導体をN-アミノ化する合成法は特に限定されるものではないが、公知の合成方法（例えば、J. Am. Chem. Soc., 118, 81 (1996). など）により合成することができる。N-アミノ化は、無溶媒もしくは溶媒存在下で行なう。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロナフタレン、酢酸、ピリジン、ピコリン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルエチレンウレア、ジメチルスルホキシドなど、原料や生成物と反応せず、50乃至250℃の温度で反応させられるものを用いる。



#### 【0054】

モノイミド化カルボン酸誘導体とN-アミノ化カルボン酸誘導体の脱水反応は、無溶媒もしくは溶媒存在下で行なう。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロナフタレン、ブromナフタレン、無水酢酸など、原料や生成物と反応せず、50乃至250℃の温度で反応させられるものを用いる。

#### 【0055】

いずれの反応も、無触媒もしくは触媒存在下で行なってよく、特に限定されないが、例えばモレキュラーシーブスやベンゼンスルホン酸やp-トルエンスルホン酸などを脱水剤として用いることができる。

#### 【0056】

本発明の有機電子写真感光体の実施形態について、図面を参照しながら説明する。図1は本発明の感光体の一実施例を示す概念図である。1は導電性基体、2は下引き層、3は感光層、4は保護層であり、下引き層2と保護層4は必要に応じて設けられる。感光層3は、電荷発生機能と電荷輸送機能を併せ持ち、一つの層で両方の機能を有する単層型や、電荷発生層と電荷輸送層とに分離した積層型がある。

#### 【0057】

本発明の電子写真感光体は、単層型および積層型のいずれにも適用できるが、本発明のアリールテトラカルボン酸誘導体(1)の使用による効果は単層型感光体において顕著に現れる。単層型感光体は、導電性基体上に、少なくとも、電子輸送剤であるアリールテトラカルボン酸誘導体(1)と電荷発生剤と樹脂バインダーとを含有する単一の感光層を設けたものである。係る単層型の感光層は、単独の構成で正負いずれの帯電にも対応できるが、負極性コロナ放電を用いる必要のない正帯電で使用するのが好ましい。この単層型感光体は、層構成が簡単で生産性に優れていること、感光層の被膜欠陥が発生するのを抑制できること、層間の界面が少ないので光学的特性を向上できること、等の利点を有する。

#### 【0058】

一方、積層型感光体は、導電性基体上に、電荷発生剤を含有する電荷発生層と、電荷輸送剤を含有する電荷輸送層とをこの順で、あるいは逆の順で積層したものである。但し、電荷発生層は電荷輸送層に比べて膜厚がごく薄いため、その保護のためには、導電性基体上に電荷発生層を形成し、その上に電荷輸送層を形成するのが好ましい。

#### 【0059】

導電性基体1は、感光体の電極としての機能と同時に他の各層の支持体となっており、円筒状、板状、フィルム状のいずれでもよく、材質的には鉄、アルミニウム、銅、スズ、白金、ステンレス鋼、ニッケルなどの金属単体、上記金属が蒸着またはラミネートされて導電処理を施したプラスチック材料、あるいはヨウ化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウムなどで被覆されたガラスなどが挙げられる。

#### 【0060】

下引き層2は、必要に応じて設けることができ、樹脂を主成分とする層やアルマイト等の酸化皮膜などからなり、導電性基体から感光層への不要な電荷注入を阻止、基体表面の欠陥被覆、感光層の接着性向上等の目的で必要に応じて設けられる。下引き層用の樹脂バインダーとしては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、メタクリル酸エステル体重合体およびこれらの共重合体などを適宜組み合わせ使用することが可能である。また、樹脂バインダー中には、酸化ケイ素(シリカ)、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化ジルコニウム等の金属酸化物、硫化バリウム、硫化カルシウム等の金属硫化物、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の金属窒化物、金属酸化物微粒子等を含有してもよい。

#### 【0061】

下引き層の膜厚は、下引き層の配合組成にも依存するが、繰り返し連続使用したときに残留電位が増大するなどの悪影響が出ない範囲で任意に設定できる。

#### 【0062】

感光層3は、機能分離型の場合は、電荷発生層と電荷輸送層の主として2層からなり、単層型の場合は1層からなる。電荷発生層は、有機光導電性物質を真空蒸着または有機光導電性物質の粒子を樹脂バインダー中に分散させた材料を塗布して形成され、光を受容して電荷を発生する。また、その電荷発生効率が高いことと同時に発生した電荷の電荷輸送層への注入性が重要であり、電場依存性が少なく低電場でも注入の良いことが望ましい。

#### 【0063】

電荷発生層は、電荷発生剤を主体として、これに電荷輸送剤などを添加して使用することも可能である。電荷発生剤として、フタロシアニン系顔料、アゾ顔料、アントアントロン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、スクアリリウム顔料、チアピリリウム顔料、キナクリドン顔料等を用いることができ、またこれらの顔料を組み合わせ用いてもよい。特にアゾ顔料としては、ジスアゾ顔料、トリスアゾ顔料、ペリレン顔料としては、N，N'-エビス(3，5-ジメチルフェニル)-3，4：9，10-ペリレンビス(カルボキシイミド)、フタロシアニン系顔料としては、無金属フタロシアニン、銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニンが好ましく、更には、X型無金属フタロシアニン、 $\tau$ 型無金属フタロシアニン、 $\epsilon$ 型銅フタロシアニン、 $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン、 $\beta$ 型チタニルフタロシアニン、Y型チタニルフタロシアニン、アモルファスチタニルフタロシアニンが好ましい。

#### 【0064】

また、上記例示の電荷発生剤は、所望の領域に吸収波長を有するように、単独でまたは2種以上を混合して用いられる。上記例示の電荷発生剤のうち、特に半導体レーザー等の光源を使用したレーザービームプリンターやファクシミリ等のデジタル光学系の画像形成装置には、700nm以上の波長領域に感度を有する感光体が必要となるため、例えば無金属フタロシアニンやチタニルフタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料が好適に用いられる。

#### 【0065】

一方、ハロゲンランプ等の白色光源を使用した静電式複写機等のアナログ光学系の画像形成装置には、可視領域に感度を有する感光体が必要となるため、ペリレン顔料やビスアゾ顔料などが好適に用いられる。

#### 【0066】

電荷発生層用の樹脂バインダーとしては、従来より感光層に使用されている種々の樹脂バインダーを使用することができる。例えば、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、シリコーン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、メタクリル酸エステルの重合体およびこれらの共重合体などを適宜組み合わせて使用することが可能である。

#### 【0067】

電荷輸送層は樹脂バインダー中に電荷輸送剤を分散させた材料からなる塗膜であり、暗所では絶縁体層として感光体の電荷を保持し、光受容時には電荷発生層から注入される電荷を輸送する機能を発揮する。

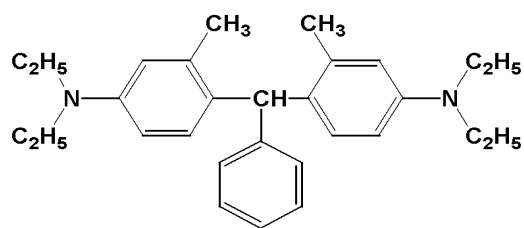
#### 【0068】

電荷輸送剤としては、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、ピラズロン化合物、オキサジアゾール化合物、オキサゾール化合物、アリールアミン化合物、ベンジジン化合物、スチルベン化合物、スチリル化合物、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン等の正孔輸送剤または、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジブロム無水コハク酸、無水フタル酸、3-ニトロ無水フタル酸、4-ニトロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、フタルイミド、4-ニトロフタルイミド、テトラ

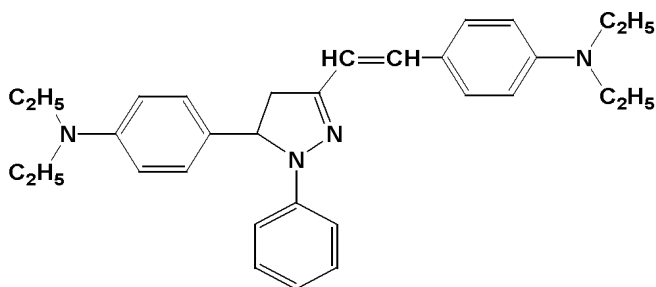
シアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、クロラニル、ブロマニル、*o*-ニトロ安息香酸、トリニトロフルオレノン、キノン、ジフェノキノン、ナフトキノン、アントラキノン、スチルベンキノン等の電子輸送剤を使用することが可能である。例えば、以下に（A-1）～（A-15）で示される構造式の化合物が用いられるが、これらに限定されるものではない。

【0069】

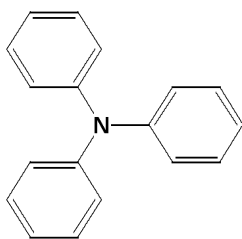
【表15】



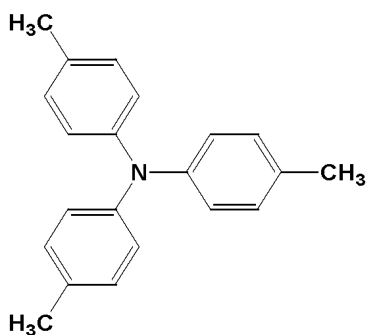
(A-1)



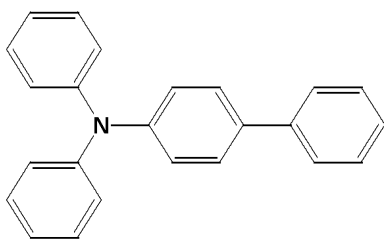
(A-2)



(A-3)



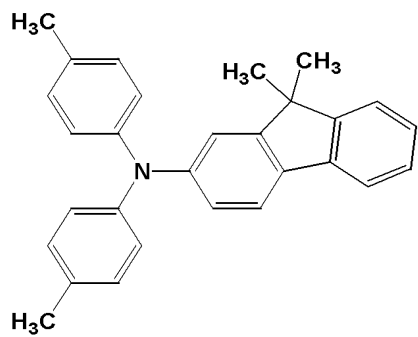
(A-4)



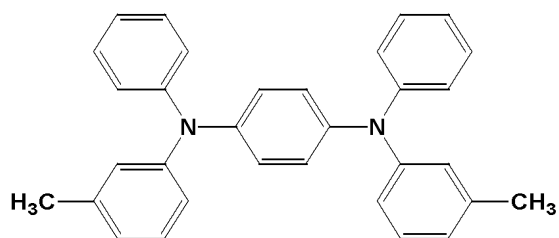
(A-5)

【0070】

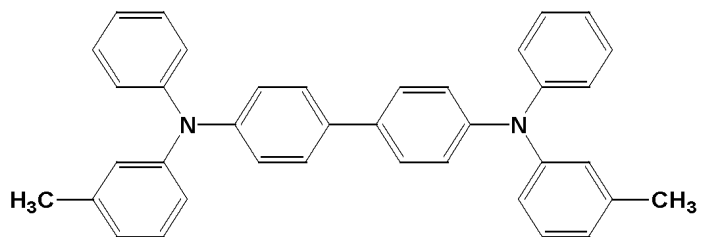
【表 1 6】



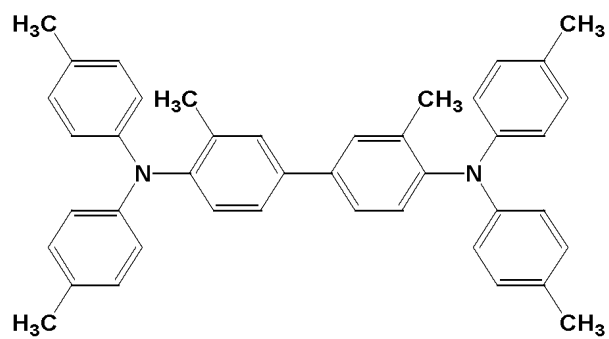
(A-6)



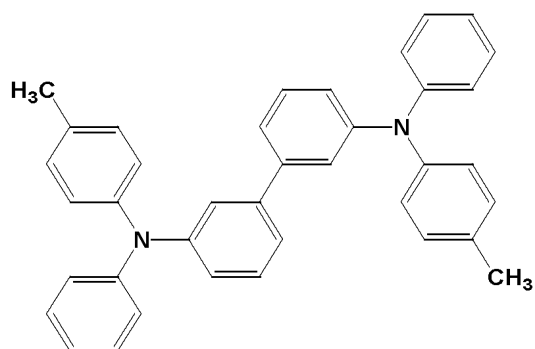
(A-7)



(A-8)



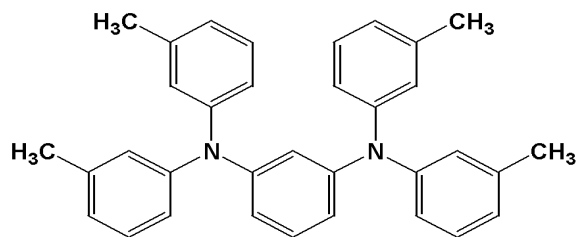
(A-9)



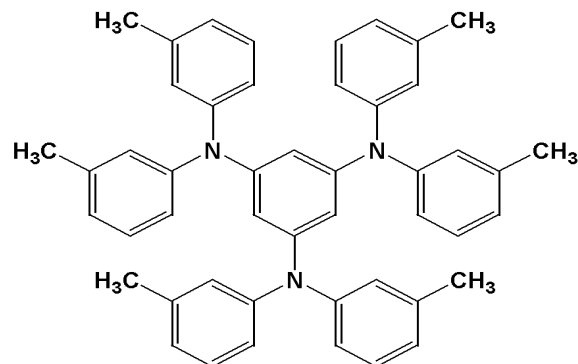
(A-10)

【 0 0 7 1】

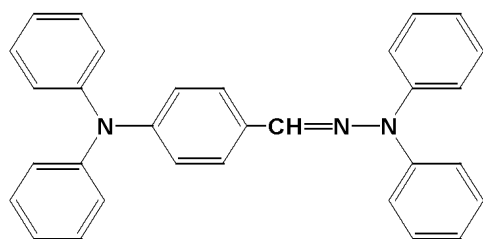
【表 1 7】



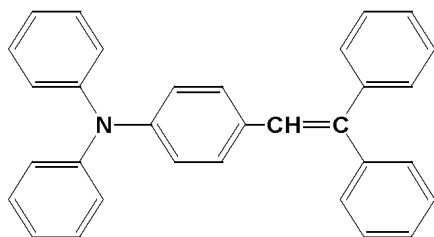
(A-11)



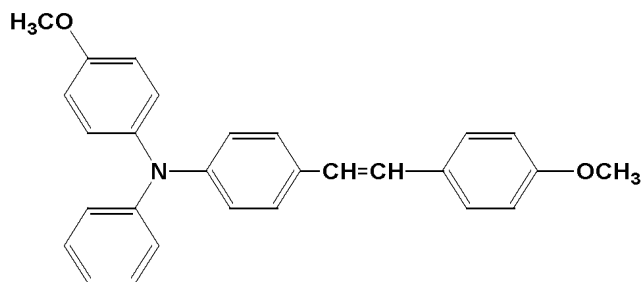
(A-12)



(A-13)



(A-14)



(A-15)

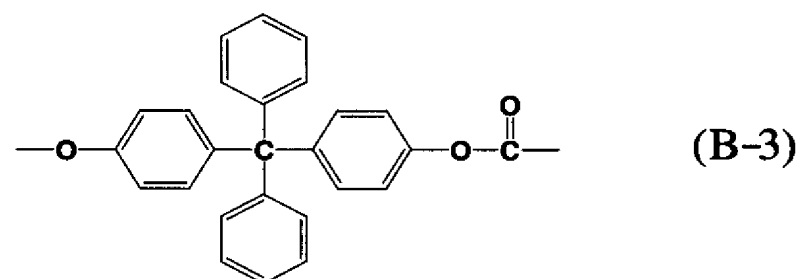
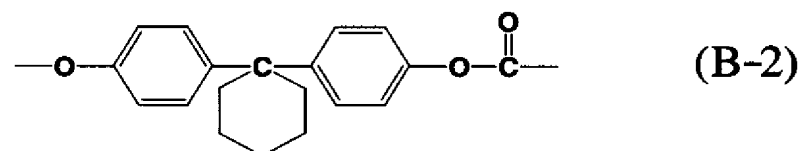
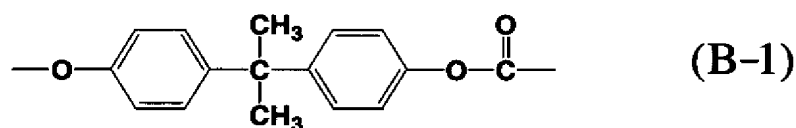
【0 0 7 2】

電荷輸送層用の樹脂バインダーとしては、従来より感光層に使用されている種々の樹脂バインダーを使用することができる。例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン樹脂、

ポリアセタール樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、メタクリル酸エステル  
の重合体およびこれらの共重合体などを適宜組み合わせ使用することが可能である。特  
には、以下に示す構造単位（B-1）～（B-3）を1種または2種以上を有するポリカー  
ボネート樹脂や、ポリエステル樹脂が適している。

【0073】

【表18】



【0074】

これらの感光層中には、上記各成分のほかに、電子写真特性に悪影響を与えない範囲で、公知の種々の添加剤を含有させることもできる。具体的には、酸化防止剤、ラジカル捕獲剤、一重項クエンチャー、紫外線吸収剤等の劣化防止剤、軟化剤、可塑剤、表面改質剤、分散安定剤、ワックス、アクセプター、ドナー等を配合することができる。また、感光層の感度を向上させるために、例えば、テレフェニル、ハロナフトキノン類、アセナフチレン等の公知の増感剤を電荷発生剤と併用しても良い。

【0075】

保護層4は、耐刷性を向上させること等を目的とし、必要に応じ設けることができ、樹脂バインダーを主成分とする層や、アモルファスカーボン等の無機薄膜からなる。また樹脂バインダー中には、導電性の向上や、摩擦係数の低減、潤滑性の付与等を目的として、酸化ケイ素（シリカ）、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化ジルコニウム等の金属酸化物、硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の金属硫化物、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の金属窒化物、金属酸化物微粒子、または4フッ化エチレン樹脂等のフッ素系樹脂粒子、フッ素系クシ型グラフト重合樹脂等を含有してもよい。また、電荷輸送性を付与する目的で、上記感光層に用いられる電荷輸送物質、電子受容物質や、本発明の新規アリールテトラカルボン酸誘導体を含有させることもできる。

【0076】

次に、本発明の電子写真感光体の製造方法について説明する。本発明における単層型感光体は、一般式（1）で表されるアリールテトラカルボン酸誘導体（電子輸送剤）、電荷発生剤、樹脂バインダー、さらに必要に応じて正孔輸送剤を適当な溶解または分散させ、得られた塗布液を導電性基体上に塗布し、乾燥させることで形成される。

【0077】

上記単層感光体において、電荷発生剤は、樹脂バインダー100重量部に対して0.1

～50重量部、好ましくは0.5～30重量部の割合で配合すれば良い。電子輸送剤は、樹脂バインダー100重量部に対して5～150重量部、好ましくは10～100重量部の割合で配合すれば良い。また、正孔輸送剤は、樹脂バインダー100重量部に対して5～500重量部、好ましくは25～200重量部の割合で配合すればよい。なお、電子輸送剤と正孔輸送剤とを併用する場合において、電子輸送剤と正孔輸送剤との総量は、樹脂バインダー100重量部に対して20～500重量部、好ましくは30～200重量部とするのが適当である。

#### 【0078】

単層型感光体における感光層の膜厚は、実用的に有効な表面電位を維持するためには、5～80 $\mu$ mの範囲が好ましく、より好ましくは10～50 $\mu$ mである。

#### 【0079】

本発明における積層型感光体は、まず導電性基体上に、蒸着または塗布などの手段によって、電荷発生剤を含有する電荷発生層を形成し、次いでこの電荷発生層上に、一般式(1)で表されるアリールテトラカルボン酸誘導体(電子輸送剤)と樹脂バインダーとを含む塗布液を塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成することによって作製される。

#### 【0080】

上記積層型感光体において、電荷発生層を構成する電荷発生剤と樹脂バインダーとは、種々の割合で使用することができるが、樹脂バインダー100重量部に対して電荷発生剤を5～1000重量部、好ましくは30～500重量部の割合で配合するのが適当である。電荷発生層に正孔輸送剤を含有させる場合は、正孔輸送剤の割合を結着樹脂100重量部に対して10～500重量部、好ましくは50～200重量部とするのが適当である。

#### 【0081】

電荷輸送層を構成する電子輸送剤と樹脂バインダーとは、電荷の輸送を阻害しない範囲および結晶化しない範囲で種々の割合で使用することができるが、光照射により電荷発生層で生じた電荷が容易に輸送できるように、樹脂バインダー100重量部に対して、電子輸送剤を10～500重量部、好ましくは25～200樹脂の割合で配合するのが適当である。電荷輸送層に、所定の酸化還元電位を有する他の電子輸送剤を含有させる場合は、当該他の電子輸送剤の割合を結着樹脂100重量部に対して0.1～40重量部、好ましくは0.5～20重量部とするのが適当である。

#### 【0082】

積層型感光体における感光層の厚さは、電荷発生層が0.01～5 $\mu$ m程度、好ましくは0.1～3 $\mu$ m程度であり、電荷輸送層が5～80 $\mu$ m、好ましくは10～50 $\mu$ m程度である。単層型感光体においては、導電性基体と感光層との間に、また積層型感光体においては、導電性基体と電荷発生層との間、導電性基体と電荷輸送層との間または電荷発生層と電荷輸送層との間に、感光体の特性を阻害しない範囲でバリア層が形成されていてもよい。また、感光体の表面には、保護層が形成されていてもよい。

#### 【0083】

前記感光層を塗布の方法により形成する場合には、前記例示の電荷発生剤、電荷輸送剤、樹脂バインダー等を適当な溶剤とともに、公知の方法、例えばロールミル、ボールミル、アトライタ、ペイントシェーカーあるいは超音波分散機等を用いて分散混合して分散液を調整し、これを公知の手段により塗布して乾燥させればよい。

#### 【0084】

上記分散液を作るための溶剤としては、種々の有機溶剤が使用可能であり、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類；n-ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族系炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸メチルなどのエステル類；ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルホルムアミ

ド、ジメチルスルホキシド等があげられる。これらの溶剤は単独でまたは２種以上を混合して用いられる。

【００８５】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

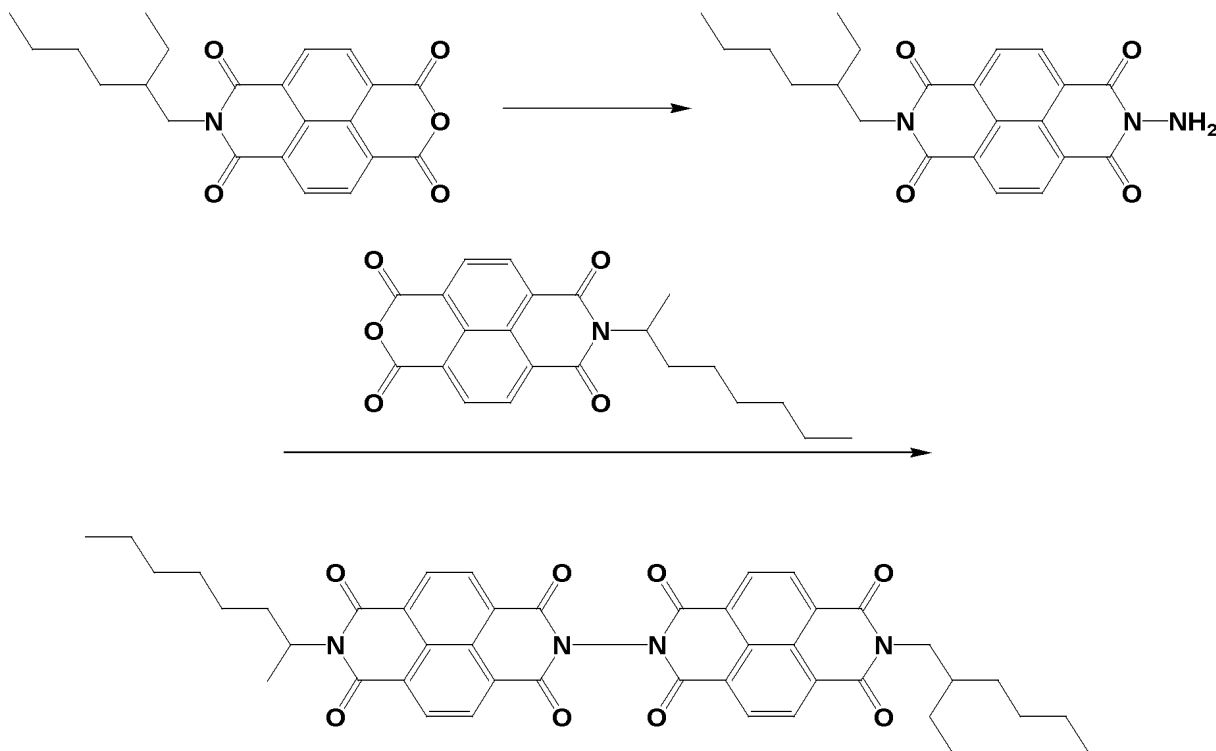
【００８６】

以下の実施例の出発物質である一無水物モノイミドを、J. Am. Chem. Soc., 120, 3231 (1998). に述べられた方法によって、またはそこに述べられたプロセスを僅かに変更することによって調整した。

【実施例１】

【００８７】

【化８】



【００８８】

第一工程

N-(2-エチルヘキシル)－ナフタレン－1，8－ジカルボン酸無水物－4，5－ジカルボン酸イミド 2.0 g、ヒドラジン・一水和物 0.20 g、脱水DMF 50 ml を装入した反応器を還流下で２時間反応させた。冷却後、DMF を減圧濃縮してオレンジ色の固体（一部液体）12.39 g を得た。

得られた固体をカラムクロマトグラフィーにて精製し、黄土色の固体を得た。収量：1.06 g。

【００８９】

第二工程

第一工程で合成したN－アミノモノイミド体 1.06 g と、N-(2-オクチル)－ナフタレン－1，8－ジカルボン酸無水物－4，5－ジカルボン酸イミド 2.33 g、脱水DMF 50 ml を装入した反応器を、56 hr 加熱還流させながら、脱水反応させた。冷却後、DMF を減圧濃縮し、赤褐色の固体を得た。

得られた固体をカラムクロマトグラフィーにて精製し、さらに再結晶化により精製して黄色の固体を得た。収量：0.53 g。

FD－MSにより質量分析した結果、M/z = 755 であることから、目的物であると同定した。



## 【実施例 2】

【0090】

単層型電子写真感光体の作成及び評価

《単層型電子写真感光体の作製》

電荷発生剤として $\alpha$ 型TiO<sub>2</sub>フタロシアニン、ホール輸送剤として例示化合物（A-8）、電子輸送剤として例示化合物（4）を選択し、樹脂バインダーおよび溶媒と共に以下に示す割合で配合し、ボールミルで50時間混合分散した。この分散液を、表面を鏡面処理した30mm径のアルミニウム製ドラム（導電性基材）表面上にディップコート法にて塗工、乾燥して単層型電子写真感光体を作製した。

（成分）	（重量部）
電荷発生剤	5
ホール輸送剤	50
電子輸送剤	30
樹脂バインダー（ポリカーボネート）	100
溶媒（テトラヒドロフラン）	800

【0091】

《単層型電子写真感光体の評価》

得られた電子写真感光体の実用性を検証するために、正帯電型の電子写真感光体を使用する市販のレーザープリンターに搭載し、常温常湿環境（20℃50%HR）下、A4横方向に5000枚連続印字後の印字サンプルに対して、目視観察により、画質および耐久性の評価を行った。結果を表1にまとめた。

## 【実施例 3】

【0092】

《有機電子写真感光体の作成及び評価》

実施例2で使用した電子輸送材料（例示化合物（4））を例示化合物（16）で示されるアリールテトラカルボン酸誘導体に代えた以外は実施例2と同様に感光体を作製し、実施例2と同様にして当該感光体の評価を行った。結果を表1にまとめた。

【0093】

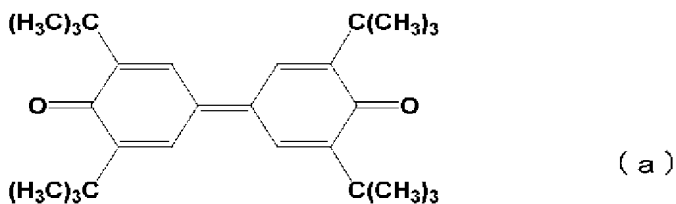
【比較例 1】

《有機電子写真感光体の作成及び評価》

実施例2で使用した電子輸送材料（例示化合物（4））を下記式（a）で示されるジフェノキノン化合物（東京化成工業（株）製）に代えた以外は実施例3と同様に感光体を作製し、実施例3と同様にして当該感光体の評価を行った。結果を表1にまとめた。

【0094】

【化9】



【0095】

【表19】

表1

	1枚目画質	5000枚目画質
実施例2	良好	良好
実施例3	良好	良好
比較例1	低濃度	顕著な画像濃度の低下

## 【実施例 4】

【0096】

積層型電子写真感光体の作成及び評価

《積層型電子写真感光体の作製》

電荷発生剤として $\alpha$ 型TiO<sub>2</sub>フタロシアニン100重量部、樹脂バインダーとしてポリビニルブチラール100重量部、溶媒（テトラヒドロフラン）2000重量部をボールミルで50時間混合分散し、電荷発生層用の塗布液を調製した。この塗布液を導電性基材であるアルミニウム基板の表面にディップコート法にて塗布し、100℃で60分間熱風乾燥させて電荷発生層を形成した。

【0097】

次いで、電子輸送材剤として例示化合物（46）100重量部、樹脂バインダーとしてポリカーボネート100重量部、溶媒（トルエン）800重量部をボールミルで50時間混合分散し、電荷輸送層用の塗布液を調製した。そして、この塗布液を上記電荷発生層上にディップコート法にて塗布し、100℃で60分間熱風乾燥させて電荷輸送層を形成し、積層型電子写真感光体を作製した。

【0098】

《積層型電子写真感光体の評価》

得られた電子写真感光体の実用性を検証するために、正帯電型の電子写真感光体を使用する市販のレーザープリンターに搭載し、常温常湿環境（20℃50%HR）下、A4横方向に5000枚連続印字後の印字サンプルに対して、目視観察により、画質および耐久性の評価を行った。結果を表2にまとめた。

【0099】

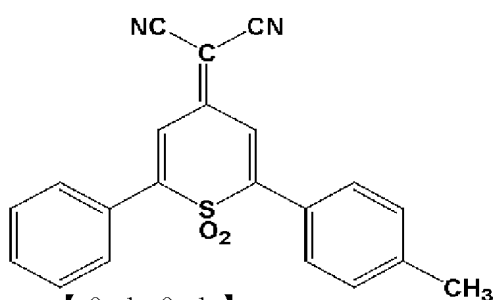
【比較例2】

《有機電子写真感光体の評価》

実施例4で使用した電子輸送剤（例示化合物（46））を下記式（b）で示される化合物（4H-チオピラン-1，1-ジオキシド誘導体）に代えた以外は実施例4と同様に感光体を作製し、実施例4と同様にして当該感光体の評価を行った。結果を表2にまとめた。

【0100】

【化10】



(b)

【0101】

【表20】

表2

	1枚目画質	5000枚目画質
実施例4	良好	良好
比較例2	良好	1000枚目以降で 顕著な画像濃度の低下

【産業上の利用可能性】

【0102】

本発明により得られる新規アリールテトラカルボン酸誘導体は電子輸送性に優れ、該化合物を電子写真感光体に用いた場合には、樹脂への分散性が改善され、かつ電気特性、繰り返し安定性にも優れた高耐久性の電子写真感光体が得られる。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 0 3 】

【図 1】 本発明に係る電子写真感光体の模式的断面図である。

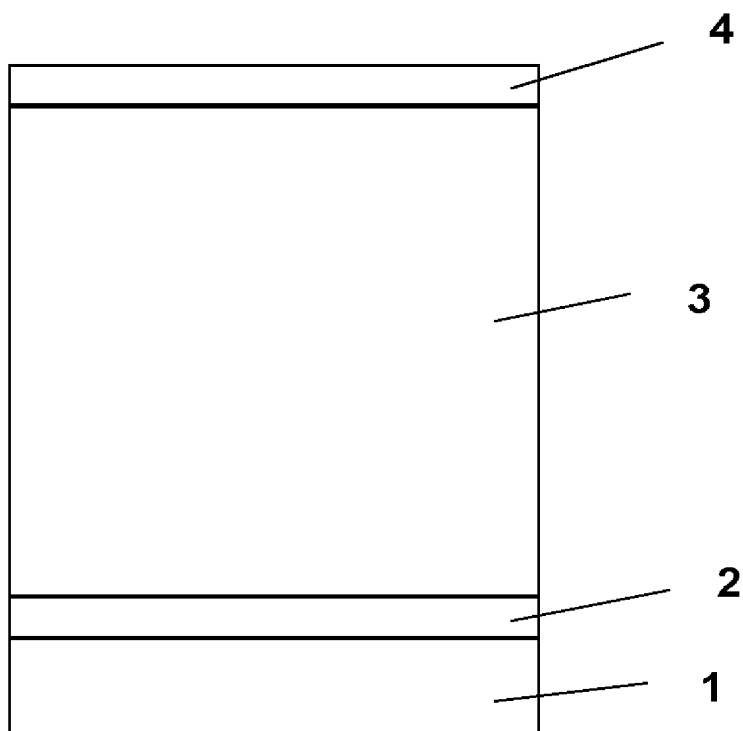
【符号の説明】

【 0 1 0 4 】

- 1：導電性基体
- 2：下引き層
- 3：感光層
- 4：保護層

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

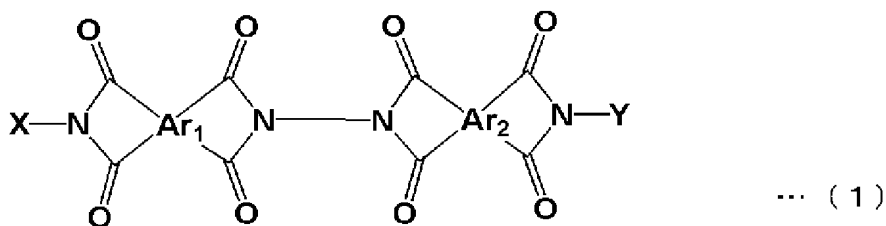
【要約】

【課題】

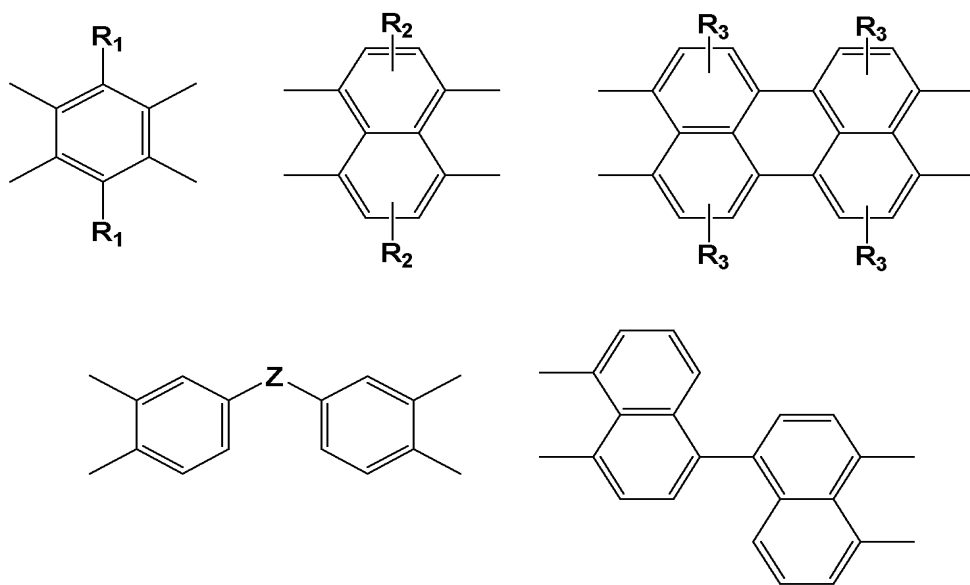
有機電子写真感光体における電子輸送材料として好適な新規化合物と、それを用いた、従来よりも高感度の電子写真感光体を提供する。

【解決手段】

下記式（１）で表されるアリールテトラカルボン酸誘導体。



【式中、X、Yは、それぞれ独立に水素原子、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のシクロアルキル基、置換または未置換のアラルキル基からなる群より選ばれる基を表す。式中、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>は、それぞれ独立に下記に示す構造からなる群より選ばれる基を表す。R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアルキル基からなる群より選ばれる基を表す。Zは、単結合、—C(=O)—、—C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—、—O—を表す。】



【選択図】 なし

## 出願人履歴

0 0 0 0 0 5 8 8 7

20031104

住所変更

東京都港区東新橋一丁目5番2号

三井化学株式会社